

BATTERY CAPABLE OF REVERSIBLY PERFORMING PLURAL TIMES OF CHARGING/DISCHARGING

Patent number: JP10208743
Publication date: 1998-08-07
Inventor: IGAWA MICHIKO; TSURUOKA SHIGEO; KOMATSU YOSHIMI; YAMAUCHI SHIYUUKO; YOSHIKAWA MASANORI; MURANAKA TADASHI
Applicant: HITACHI LTD
Classification:
- international: H01M4/58; H01M4/02; H01M10/40
- european:
Application number: JP19970015031 19970129
Priority number(s):

Abstract of JP10208743

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery excellent in high capacity, long life, lowering of overvoltage at the time of charge/discharge, a rate characteristic, a self-discharge characteristic and safety, etc., by using a compound oxide as a positive electrode material of a battery which is capable of reversibly performing plural numbers of times of charge/discharge, more particularly, a secondary battery for which non-aqueous electrolyte is used.

SOLUTION: As a positive electrode active material of a battery which uses a non-aqueous electrolyte including lithium salt and is capable of reversibly performing plural numbers of times of charging/discharging a compound oxide shown by a general formula: $A_w M_g v N_i x M_y B_z O_2$ (A is at least one kind selected among from alkali metal; M is at least one kind selected among Mn and Co; w, v, x, y, z are numbers that satisfy $0.05 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v \leq 0.02$, $0.6 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.4$, $0.001 \leq z \leq 0.02$, respectively). The A in the formula is Li, Na, K, for instance, and Li is the most preferable. As M, Co is preferable.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-208743

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月7日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58
4/02

H 0 1 M 4/58
4/02

C

D

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-15031

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月29日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 井川 享子

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 鶴岡 重雄

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 小松 誼

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可逆的に複数回の充放電が可能な電池

(57) 【要約】

【課題】二次電池用正極材料の高容量化、長寿命化、レート特性や、高温特性、安全性の改善のあらゆる電池特性の面で優れた特性を得る。

【解決手段】正極として特定の組成の金属酸化物を使用する。

Am4

【特許請求の範囲】

【請求項1】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解質からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池に関し、正極活物質として、

一般式 $A_wM_gvNi_xMyBzO_2$ （但しAはアルカリ金属から選ばれた少なくとも1種であり、MはMn, Coから選ばれた少なくとも1種であり、w, v, x, y, zはそれぞれ $0.05 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v \leq 0.02$, $0.6 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.4$, $0.001 \leq z \leq 0.02$ の数を表わす）で示される複合酸化物を用いることを特徴とする電池。

【請求項2】負極として、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-珪素合金、リチウム-インジウム合金、リチウム-ガリウム合金からなる群より選ばれた一つ以上のリチウム合金材料、または、黒鉛、グラファイト、炭素繊維、気相成長法炭素繊維、ピッチ系炭素質材料、ニードルコークス、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、カーボンブラックからなる群より選ばれた一つ以上のカーボン材料、及びまたは、これらカーボン材料、またはリチウム合金材料に、錫、珪素、銅、アルミニウム、インジウム、ガリウム、鉛の酸化物またはカルコゲン化合物、周期表IIIb, IVb, Vb族原子を含む酸化物またはカルコゲン化合物、これらの非晶質材料を担持、またはメッキ、または融合した材料からなる群より選ばれた一つ以上の複合材料、及びまたは、ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ジスルフィド化合物からなる群より選ばれた一つ以上の導電性高分子材料、及びまたは、 $Li_xFe_2O_3$, $Li_xFe_3O_4$, Li_xWO_2 , 周期表IIIb, IVb, Vb族原子を含む酸化物、カルコゲン化合物、これらの非晶質材料からなる群より選ばれた一つ以上の無機材料を用いる請求項1に記載の電池。

【請求項3】電解液として、プロピレンカーボネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ガンマーブチラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギサンメチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、ジオキサラン、1, 2-ジエトキシエタン、及びまたは、これらのハロゲン化合物からなる群より選ばれた一つ以上の非水溶媒と、 $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiAlCl_4$, $LiCl$, $LiBr$, LiI , 低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムからなる群より選ばれた一つ以上のリチウム塩との混合溶液、及びまたは、これらの混合溶液と、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサライド、ポリフッ化ビニリデン、ポリメタクリル酸メチル、ヘキサフロロプロピレンからなる群より選ばれた一つ以上のポリマーとを混合したゲル状電解液を用いる請求項1に記載の電池。

【請求項4】ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤ、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャ、ハンディターミナル、携帯コピー、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバ、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバ、音声入力機器、メモ리카ード、バックアップ電源、テープレコーダ、ラジオ、ヘッドホンステレオ、携帯プリンタ、ハンディクリーナ、ポータブルCD、ビデオムービ、ナビゲーションシステム、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、オーブン電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、照明機器、玩具、ロードコンディショナ、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システムに使用する請求項1に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は可逆的に複数回の充放電が可能な電池に係り、特に非水電解液を用いた二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、二次電池はパソコンや携帯電話などの電源として、あるいは電気自動車や電力貯蔵用の電源として、なくてはならない重要な構成要素の一つとなっている。

【0003】携帯型コンピュータ（ペンコンピュータと呼ばれるものも含む）や携帯情報端末(Personal Digital Assistant、あるいはPersonal Intelligent Communicator、あるいはハンドヘルド・コミュニケーター)といった移動体通信（モバイル・コンピューティング）が必要とされる要求として、小型化、軽量化が挙げられる。しかし、液晶表示パネルのバックライトや描画制御によって消費される電力が高いことや、二次電池の容量が現状ではまだ不十分であることなどの点から、システムのコンパクト化、軽量化が難しい状況にある。

【0004】さらに、地球環境問題の高まりとともに排ガスや騒音を出さない電気自動車に関心を集めている。しかし、現状の電池ではエネルギー密度、出力密度が低いことから走行距離が短い、加速性が悪い、車内のスペースが狭い、車体の安定性が悪いなどの問題点が生じてい

る。

【0005】二次電池の中でも特に非水電解液を用いたリチウム二次電池は、電圧が高く、かつ軽量で、高いエネルギー密度が期待されることから注目されている。この二次電池の正極材料としては、ポリアニリン、ポリアセン、ポリパラフェニレンなどの導電性高分子や Li x Co O_2 、 Li x Ni O_2 、 $\text{Li x Mn}_2\text{O}_4$ 、 Li x Fe O_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 Mn O_2 などの遷移金属の酸化物、 Ti S_2 、 Mo S_2 などのカルコゲナイト化合物等が代表的である。特に特開昭55-136131号公報で開示されている Li x Co O_2 、 Li x Ni O_2 等の二次電池正極はLi金属を負極として用いた場合4V以上の起電力を有することから高エネルギー密度が期待できる。しかし、これらは現実には実際に利用しうる容量がまだ低い、あるいは寿命が短いなどの他、充放電時における過電圧、自己放電特性や高温特性などの点でまだ十分な性能とは言えない。また、過充電時に正極活物質が発熱分解し熱暴走を起こして、電池が発火、爆発するなど、安全性の面でも問題があった。従来、正極の高容量化、長寿命化を達成するため、さまざまな活物質組成が提案されている。例えば、サイクル特性を改善するものとしては、正極活物質に化学式 Li x M O_2 (MはCo, Ni, Fe, Mnのうちから選択される1種又は2種以上の元素を表わす)で示されるリチウム含有複合酸化物を用いること(特開平2-306022号公報)、あるいは化学式 Li x M y Ge z O p (MはCo, Ni, Mnから選ばれる1種以上の遷移金属元素、 $0.9 \leq x \leq 1.3$, $0.8 \leq y \leq 2.0$, $0.01 \leq z \leq 0.2$, $2.0 \leq p \leq 4.5$)で示される複合酸化物を用いること(特開平7-29603号公報)が開示されている。また、サイクル特性、自己放電特性を改善するものとしては、 A x M y N z O_2 (Aはアルカリ金属から選ばれた少なくとも1種であり、Mは遷移金属であり、NはAl, In, Snの群から選ばれた少なくとも1種を表わし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, $0.001 \leq z \leq 0.10$)で示される複合酸化物を使用することが(特開平7-176302号公報)、また、容量、サイクル特性を改善するものとしては、 $\text{Li y Ni (1-x) M x O}_2$ (MはCu, Zn, Nb, Mo, Wの群から選ばれる少なくとも1種の元素、 $0 < x < 1$, $0.9 \leq y \leq 1.3$)で示される複合酸化物を使用する(特開平6-283174号公報)ことなどが開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】正極活物質に化学式 Li x M O_2 (MはCo, Ni, Fe, Mnのうちから選択される1種又は2種以上の元素を表す)で示されるリチウム含有複合酸化物を用いる場合、サイクル寿命は改善される。しかし、容量の面では十分な特性とは言えない。また、電圧が低下するなどの欠点を有する。 A x M y N z O_2 (Aはアルカリ金属から選ばれた少なくとも

1種であり、Mは遷移金属であり、NはAl, In, Snの群から選ばれた少なくとも1種を表わし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, $0.001 \leq z \leq 0.10$)で示される複合酸化物を使用する場合にも同様にサイクル寿命は改善されるが、実際に充放電に利用しうる容量は低下するため高容量化には至らない。正極活物質に化学式 Li x M y Ge z O p (MはCo, Ni, Mnから選ばれる1種以上の遷移金属元素、 $0.9 \leq x \leq 1.3$, $0.8 \leq y \leq 2.0$, $0.01 \leq z \leq 0.2$, $2.0 \leq p \leq 4.5$)で示される複合酸化物を用いる場合、容量、サイクル寿命の点では改善される。しかし、過充電時の熱暴走反応を抑制することはできない。 $\text{Li y Ni (1-x) M x O}_2$ (MはCu, Zn, Nb, Mo, Wの群から選ばれる少なくとも1種の元素、 $0 < x < 1$, $0.9 \leq y \leq 1.3$)で示される複合酸化物を使用する場合にも同様である。このように、二次電池用正極材料の高容量化、長寿命化、充放電時における過電圧の低下、レート特性や自己放電特性、高温特性、安全性の改善のあらゆる電池特性の面で有効な改善方法はあまり見出されていない。

【0007】本発明は二次電池用正極材料のこれらの電池特性の改善を図ることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の電池および正極は、一般式 $\text{A w M g v N i x M y B z O}_2$ (但しAはアルカリ金属から選ばれた少なくとも1種であり、MはMn, Coから選ばれた少なくとも1種であり、w, v, x, y, zはそれぞれ $0.05 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v \leq 0.02$, $0.6 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.4$, $0.001 \leq z \leq 0.02$ の数を表わす)で示される複合酸化物を用いる。

【0009】本発明の新規な正極活物質は一般式 $\text{A w M g v N i x M y B z O}_2$ で示されるものであって、Aはアルカリ金属から選ばれた少なくとも1種、例えばLi, Na, Kであり、中でもLiが好ましい。wの値は充電状態、放電状態により変動し、その範囲は $0.05 \leq w \leq 1.2$ である。即ち充電によりAイオンのディインターカレーションが起こりwの値は小さくなり、放電によりAイオンのインターカレーションが起こりwの値は大きくなる。

【0010】また、Mg量を表わすvの値は充電、放電により変動しないが、 $0.001 \leq v \leq 0.02$ の範囲である。vの値が0.001未満の場合、Mgの効果が充分発揮されず、高容量を得るための深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、容量も低下し、好ましくない。また、vの値が0.02を越える場合には容量が低下して好ましくない。

【0011】また、Ni量を表わすxの値は $0.6 \leq x \leq 0.95$ の範囲である。xの値が0.6未満の場合、容量は著しく低下し、好ましくない。また、xの値が0.

95を越える場合には深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、好ましくない。

【0012】MはMn、Coから選ばれた少なくとも1種であり、中でもCoが好ましい。yの値は充電状態、放電状態により変動せず、その範囲は $0.05 \leq y \leq 0.4$ である。yの値が0.05未満の場合、MnあるいはCoの効果が充分発揮されず、深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く好ましくない。また、yの値が0.4を越える場合には容量が低下して好ましくない。

【0013】B量を表わすzの値は充電状態、放電状態により変動せず、その範囲は $0.001 \leq z \leq 0.02$ である。zの値が0.001未満の場合、Bの効果が充分発揮されず、高容量が得られないことから好ましくない。また、zの値が0.02を越える場合には充放電時における過電圧が高く、また、単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。

【0014】電解液としては、例えばプロピレンカーボネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ガンマ-ブチラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギサンメチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、ジエチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、ジオキサラン、1,2-ジオキシエタン、また、これらのハロゲン化物などからなる群より選ばれた一つ以上の非水溶媒とリチウム塩、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどからなる群より選ばれた一つ以上の塩との混合溶液、また、これらの混合溶液とポリマー、例えばポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド、ポリフッ化ビニリデン、ポリメタクリル酸メチル、ヘキサフロプロピレンからなる群より選ばれた一つ以上とを混合したゲル状電解液を用いることにより、本発明の正極は良好な特性を示す。

【0015】負極には、アルカリ金属、アルカリ金属を含む合金、アルカリ金属イオンを可逆的に吸蔵放出できる物質を用いることにより、本発明の正極は良好な特性を示す。アルカリ金属では金属Liが好ましい。アルカリ金属を含む合金では、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-珪素

合金、リチウム-インジウム合金、リチウム-ガリウム合金、またはこれらの複数個の組合せが好ましい。アルカリ金属イオンを可逆的に吸蔵放出できる物質では、黒鉛、グラファイト、炭素繊維、気相成長法炭素繊維、ピッチ系炭素質材料、ニードルコックス、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、カーボンブラック等カーボン材料、これらカーボン材料、またはリチウム合金材料に、錫、珪素、銅、アルミニウム、インジウム、ガリウム、鉛等の酸化物またはカルコゲン化合物、周期表IIIb、IVb、Vb族原子を含む酸化物またはカルコゲン化合物、またはこれらの非晶質材料を担持、またはメッキ、または融合した複合材料、ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ジスルフィド化合物等導電性高分子材料、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 Li_xWO_2 、周期表IIIb、IVb、Vb族原子を含む酸化物、カルコゲン化合物、これらの非晶質材料が好ましい。

【0016】本発明の可逆的に充放電が可能な電池の用途は、特に限定されないが、例えばノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤ、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャ、ハンディターミナル、携帯コピー、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバ、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバ、音声入力機器、メモ리카ード、バックアップ電源、テープレコーダ、ラジオ、ヘッドホンステレオ、携帯プリンタ、ハンディクリーナ、ポータブルCD、ビデオムービー、ナビゲーションシステムなどの機器用の電源や、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、オーブン電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、照明機器、玩具、ロードコンディショナ、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システムなどの電源として使用することができる。また、民生用の他、軍需用、宇宙用としても用いることができる。

【0017】一般式 $\text{AwMgvNi}_x\text{MyBzO}_2$ （但しAはアルカリ金属から選ばれた少なくとも1種であり、MはMn、Coから選ばれた少なくとも1種であり、w、v、x、y、zはそれぞれ $0.05 \leq w \leq 1$ 、 2 、 $0.001 \leq v \leq 0.02$ 、 $0.6 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.02$ の数を表わす）で示される複合酸化物を使用することにより、高容量化、長寿命化、充放電時における過電圧の低下、レート特性や自己放電特性、高温特性、安全性の改善等のあらゆる電池特性の面で高性能化を図れる。また、本発明の電極及びこれを用いた電池を種々のシステムに使用することにより、システムのコンパクト化及び軽量化を図れる。加えて、ハイレートでの充放電が必要なシステムへの適用が可能となる。

【0018】具体的に本発明の作用を述べる。Mn、C

oはNiに比べて酸化し難いため、これらのピラー効果により長寿命化が図れる。さらに、B、Mgは典型元素であるため、Niのように充放電において酸化還元反応を起こさないため、ピラー効果により長寿命化が図れる。Bはイオン半径が小さいため、これらの置換により正極活物質の格子体積を収縮させ、充電時の格子体積の膨張による崩壊を抑制して寿命を延長させることができる。また、Bは格子間位置に存在するためBの置換による容量の低下がなく、高容量を維持できる。Mg、Bは酸素放出能が低く、酸化物として安定に存在するため、高温特性に優れ、かつ安全性を改善できる。また、Mgは主となる構成イオンであるNiやLiと異なる価数をとるため、結晶内での電子構造が変化し、電子伝導性やイオン伝導性の向上が期待されることから、レート特性の改善、さらには高容量化が図れる。Mgは正極活物質の電気伝導性を高める作用があるため、充放電時における過電圧を低下させることができる。また、MgはLiイオンよりもイオン半径が小さいため、これのLiサイトへの置換により正極活物質の格子体積を収縮させ、充電時の格子体積の膨張による崩壊を抑制して寿命を延長させることができる。さらにMgはLiサイトへの置換によりLiが放出した後のピラー効果があることから、充電末期に起こる格子の収縮が抑制され、格子のストレスがほとんどなく、過充電を行っても長寿命化を図れる。

【0019】本発明の一般式 $A_wMg_vNi_xMyBzO_2$ で示される正極活物質を使用した正極と電解液との組合せとしてリチウム塩に $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムを用いた場合、温度特性で優れた特性を示す。特に $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ のうち少なくとも一つを用いた場合、60℃に放置しても本発明の正極活物質中のM元素の溶出が抑制されるため、高温特性に優れた効果を発揮する。

【0020】また、本発明の一般式 $A_wMg_vNi_xMyBzO_2$ で示される正極活物質を使用した正極と電解液との組合せとして溶媒にプロピレンカーボネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ガンマブチラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギサンメチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、ジエ

チルエーテル、1,3-プロパンサルトン、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、ジオキソラン、1,2-ジエトキシエタンを用いた場合、寿命特性で優れた特性を示す。特にプロピレンカーボネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ガンマブチラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシドのうち少なくとも一つを用いた場合、本発明の正極活物質と溶媒との不可逆な反応が抑制されるため、寿命特性に優れた効果を発揮する。

【0021】さらに、本発明の一般式 $A_wMg_vNi_xMyBzO_2$ で示される正極活物質を使用した正極と電解液との組合せとして溶媒に上記溶媒のハロゲン化物を含むことにより、安全性は著しく改善される。特にプロピレンカーボネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ガンマブチラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシドの一部の元素を-F、-CF、-CF₂、-CF₃、-Cl、-CCl、-CCl₂、-CCl₃で置き換えたもののうち少なくとも一つを用いた場合、本発明の正極活物質と溶媒との過充電条件下での発熱反応が抑えられ、発火の確立が著しく低下し、高安全性を示す。

【0022】本発明の一般式 $A_wMg_vNi_xMyBzO_2$ で示される正極活物質を使用した正極と電解液との組合せとして上記のリチウム塩と溶媒との混合溶液にポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサライド、ポリフッ化ビニリデン、ポリメタクリル酸メチル、ヘキサフロロプロピレンからなる群より選ばれた一つ以上とを混合したゲル状電解液を用いた場合、本発明の正極活物質とゲル電解液との過充電条件下での発熱反応が抑えられ、発火の確立が著しく低下し、高安全性を示す。また、本発明の正極活物質とゲル電解液との組合せでは4.5Vの高電位においても、本発明の正極活物質において充電が可能であることから、高容量化が図れる。

【0023】本発明の一般式 $A_wMg_vNi_xMyBzO_2$ で示される正極活物質を使用した正極と負極との組合せとして負極に金属Li、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-珪素合金、リチウム-インジウム合金、リチウム-ガリウム合金、黒鉛、グラファイト、炭素繊維、気相成長法炭素繊維、ピッチ系炭素質材料、ニードルコークス、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、カーボンブラックを用いた場合、負極材料において過放電時に生成する反応物と本発明の正極活物質とが反応しないため、寿命特性に

優れる。

【0024】上記のカーボン材料に、珪素、銅、アルミニウム、インジウム、ガリウム、鉛等の金属の酸化物またはカルコゲン化合物、周期表IIIb, IVb, Vb族原子を含む酸化物またはカルコゲン化合物、またはこれらの非晶質材料を担持、またはメッキ、または融合した複合材料と本発明の正極とを組合せた場合には、放電カーブが直線的に減少するため、残存容量が判定しやすく、過放電になりにくいため、長寿命化する。

【0025】また、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$, Li_xWO_2 , 周期表IIIb, IVb, Vb族原子を含む酸化物、カルコゲン化合物、これらの非晶質材料と本発明の正極とを組合せた場合には、過放電特性に優れるため長寿命化が図れる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0027】(実施例1) 正極材料として表1に示した組成の材料を使用し、導電剤として黒鉛を結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で88:7:5となるように秤量、らいかい機で30分混練後、厚さ20 μ のアルミ箔の両面に塗布した。負極材料として人造黒鉛を93重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量%調製した合剤を用い、厚さ30 μ の銅箔の両面に塗布した。正負両極はプレス機で圧延成型し、端子をスポッ

ト溶接した後150℃で5時間真空乾燥した。微多孔性ポリプロピレン製セパレータを介して正極と負極を積層し、これを渦巻状に捲回し、アルミ製の電池缶に挿入した。負極端子は電池缶に、正極端子は電池蓋に溶接した。電解液には1molの LiPF_6 を1リットルのエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶液に溶解したものを使用し、電池缶内に注液した。電池蓋をかして1500mAh容量の円筒型電池を作製した。電池は280mAで4.2Vまで充電後、280mAで2.7Vまで放電する定電流充放電を行い、容量、寿命、1Cでのレート特性、1Cでの過充電試験、120%充電状態での釘刺し試験を評価した。結果を表1に示す。

【0028】(比較例1) 正極材料として表1に示す材料を使用し、導電剤として黒鉛を結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で88:7:5となるように秤量、らいかい機で30分混練後、厚さ20 μ のアルミ箔の両面に塗布した。負極材料として人造黒鉛を93重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量%調製した合剤を用い、厚さ30 μ の銅箔の両面に塗布した。実施例1と同様にして電池を作製した。容量、寿命、レート特性、過充電試験、釘刺し試験を評価した。結果を表1に示す。実施例1と比較して極端に低い特性が存在する。

【0029】

【表1】

表 1

	正 極 組 成	容量 (mAh)	寿命 (回)	IC 容量 /0.2C容量 (%)	過充電試験 発火率 (%)	釘刺し試験 発火率 (%)
実施例 1	$\text{Li}_{0.89}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.3}\text{Mg}_{0.002}\text{Bo}_{0.01}$	1560	510	87	7.4	8.4
実施例 1	$\text{Li}_{0.89}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.01}\text{Bo}_{0.002}$	1580	610	84	12.6	14.8
実施例 1	$\text{Li}_{0.84}\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.1}$	1560	520	77	9.8	16.6
実施例 1	$\text{Li}_{0.89}\text{Ni}_{0.89}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.002}\text{Bo}_{0.01}$	1570	500	81	5.7	15.4
実施例 1	$\text{Li}_{0.89}\text{Ni}_{0.89}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.002}$	1480	490	84	7.3	9.7
実施例 1	$\text{Li}_{0.84}\text{Ni}_{0.84}\text{Mn}_{0.05}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.1}$	1510	500	85	5.2	8.9
実施例 1	$\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{0.79}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.002}\text{Bo}_{0.01}$	1580	480	86	4.4	7.4
実施例 1	$\text{Li}_{0.89}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.002}$	1480	450	88	5.5	12.7
実施例 1	$\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{0.79}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.1}$	1490	480	89	5.6	10.8
実施例 1	$\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{0.79}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.01}$	1530	470	81	3.5	8.1
実施例 1	$\text{Li}_{0.84}\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.01}$	1490	500	80	5.4	19.6
実施例 1	$\text{Li}_{0.84}\text{Ni}_{0.84}\text{Mn}_{0.05}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.01}$	1520	440	89	4.6	11.7
比較例 1	$\text{Li}_{0.89}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.09}\text{Bo}_{0.01}$	1410	310	72	18.8	25.1
比較例 1	$\text{Li}_{0.89}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.01}$	1330	350	78	17.7	22.9
比較例 1	$\text{Li}_{0.89}\text{Ni}_{0.89}\text{Mn}_{0.19}\text{Bo}_{0.01}$	1400	360	74	21.9	29.7
比較例 1	$\text{Li}_{0.89}\text{Ni}_{0.89}\text{Mn}_{0.19}\text{Mg}_{0.01}$	1370	340	79	15.6	40.5
比較例 1	$\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{0.79}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.19}\text{Bo}_{0.01}$	1420	320	74	19.4	28.4
比較例 1	$\text{Li}_{0.89}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.04}\text{Mg}_{0.0009}\text{Bo}_{0.008}$	1380	390	77	28.7	31.9
比較例 1	$\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{0.79}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}$	1350	350	74	86.9	68.4
比較例 1	$\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{0.79}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Geo}_{0.1}$	1330	390	79	75.5	56.8
比較例 1	$\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{0.79}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Moo}_{0.1}$	1400	360	70	85.1	55.4
比較例 1	$\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{0.79}\text{Mn}_{0.1}\text{Po}_{0.1}\text{Ino}_{0.1}$	1360	330	73	58.2	5.6

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、電池及びシステムの高

安全性とコンパクト化及び軽量化、良好なハイレート特性と長寿命化を実現できる。

フロントページの続き

(72)発明者 山内 修子

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 吉川 正則

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 村中 廉

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内